

УДК 542.816:66.081

Вакулюк П. В.

ТРЕКОВІ МЕМБРАНИ З АНТИБАКТЕРІАЛЬНИМИ ВЛАСТИВОСТЯМИ

Досліджено процес іммобілізації бактерицидного агента йоду на поверхні трекових поліетилен-терефталатних мембран попередньо модифікованих УФ-ініційованою прищепленою полімеризацією N-вінілпіролідону. Наявність прищепленого комплексу ПВП-йод до поверхні мембран підтверджено ІЧ-спектроскопічними дослідженнями. В результаті експериментальних досліджень одержано мембрани з гідрофілізованою поверхнею, що проявляють антибактеріальні властивості, які залишаються стабільними тривалий час.

Вступ

Відомо, що однією з головних перешкод тривалого застосування мембран є їхня схильність до біологічного забруднення та біодеструкції. У процесі експлуатації з часом на поверхні мембран чи в порах розвивається значна кількість мікроорганізмів, які поступово формують біологічну плівку. Формування біоплівки у мембранних системах є однією з основних проблем, яка призводить до зменшення ефективності водоочисних систем [1, 2]. Серед таких негативних наслідків утворення біоплівки на поверхні полімерних мембран є зменшення об'ємного потоку у результаті падіння проникності за рахунок блокування пор, біологічне руйнування поверхні мембрани, а також вторинне забруднення вже очищеної води продуктами метаболізму мікроорганізмів, що сформували біоплівку.

З огляду на це формування та модифікування мембран біоцидними реагентами різної хімічної будови, які мають антимікробну активність і запобігають їх забрудненню різноманітною мікрофлорою, значною мірою сприятиме збереженню продуктивності мембран та подовженню часу їхньої експлуатації [3, 4]. Іммобілізація на поверхні мембран йоду, який виявляє високу бактерицидну дію стосовно більшості мікроорганізмів, вважається досить перспективним методом для створення мембран з антибактеріальними властивостями. Дезінфекційні властивості йоду базуються на його здатності заміщувати ковалентно-зв'язаний гідроген у групах -OH, -NH, -SH та СН молекул, що містяться у клітинних стінках бактерій [5]. Відомо, що антимікробну активність мають лише гідратований молекулярний йод, кислота HOI та йодид-йон. Разом із тим за наявності у розчині йоду і йодид-йону біоцидний вплив практично повністю зумовлено вільним молекулярним йодом [6].

У присутності полімерів, здатних зв'язувати йод (йодофорів) з функціональними групами, що містять кисень, утворюються донорно-акцепторні комплекси. У полівінілпіролідон-йоді (ПВП+йод) йодофором є полівініл-2-піролідон (ПВП). Основна різниця між йодофором та розчином йоду полягає в тому, що йодофор підтримує дуже низьку концентрацію йоду в розчині [7, 8].

Одним зі способів іммобілізації бактерицидних речовин на мембранах є формування на їх поверхні відповідних реакційноздатних груп, які є комплементарними до бактерицидних полімерів, а, отже, легко утворюють з ними полімер-полімерні комплекси, що призводить до закріплення селективного шару із антибактеріального полімеру [12]. Для ефективного прищеплення йоду на поверхні трекових поліетилен-терефталатних мембран значний інтерес представляє модифікування мембран прищепленням полівінілпіролідону (ПВП) з наступним утворенням комплексу прищеплений ПВП-йод [13].

У попередніх дослідженнях нами було показано [14], що для активування інертної поверхні поліетилен-терефталату з метою подальшої функціоналізації шляхом прищеплення мономерів може бути ефективно застосована фото-ініційована прищеплена полімеризація функціональних мономерів. Зокрема, нами було розроблено методику модифікування поверхні трекових поліетилен-терефталатних мембран шляхом УФ-ініційованої прищепленої полімеризації N-вінілпіролідону.

Враховуючи вищевикладене, нашою метою було отримати гідрофільні мембрани із антибактеріальною активністю шляхом іммобілізації бактерицидного агента йоду на поверхні трекових поліетилен-терефталатних мембран, попередньо модифікованих УФ-ініційованою прищепленою полімеризацією N-вінілпіролідону, та дослідити функціональні, транспортні та бактерицидні характеристики модифікованих мембран.

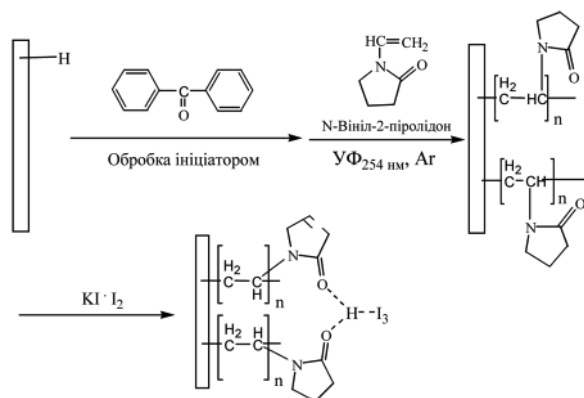
Матеріали і методи

Було використано трекові поліетилентерефталатні мембрани (виробництво ОІЯД м. Дубна, Росія) з розміром пор 0,05 мкм, завтовшки 10 мкм.

Для модифікування мембран використовували мономер N-вініл-2-піролідон («Fluka»), як фотоініціатор – бензофенон (БФ) («Fluka»). Для надання поверхні мембран бактерицидних властивостей використовували водно/спиртовий (70:30) розчин KI_2 («Fluka»).

Отримані мембрани витримували у розчині фотоініціатора – бензофенону («Fluka») з концентрацією 4 % (мас) протягом 20 хв, потім проводили фотоініціювану прищеплювальну полімеризацію мономера N-вініл-2-піролідону з концентраціями 1–30 % (мас) (протягом 5–30 хв, при температурі $40 \pm 5^\circ\text{C}$ в атмосфері аргону). Для надання поверхні мембран бактерицидних властивостей використовували водно/спиртовий (70:30) розчин KI_2 («Fluka») концентрацією 10^{-2} – 10^{-3} М для утворення комплексу полівінілпіролідон-йод. Після закінчення реакції мембрани відмивали від надлишкового та, можливо, адсорбованого йоду дистильованою водою протягом 24 годин. Для фотоініціюваного модифікування поверхні мембран застосовували кварцовий фотохімічний реактор [14], обладнаний УФ (ртутною) лампою з максимальною емісією при $\lambda = 254$ нм і енергією випромінювання 16 Вт/см². Заздалегідь через реактор продували очищений аргон для видалення кисню повітря. Температура реакції витримувалася в діапазоні $40 \pm 5^\circ\text{C}$. Після закінчення реакції мембрану відмивали бідистильованою водою від мономера і гомополімера в апараті Сокслета протягом 6 годин [16].

Схема модифікації поверхні мембран:



Ступінь прищеплення (СП) модифікованих мембран визначали гравіметрично за співвідношенням:

$$\text{СП} = (W_t - W_0) / W_0 \cdot 100 \%,$$

де W_0 – маса початкової мембрани, W_t – маса модифікованої мембрани.

Бактерицидну активність отриманих мембран визначали шляхом фільтрування крізь досліджувану мембрану суспензії клітин штаму *Escherichia coli* HB 101, яку готували у стерильному фізіологічному розчині NaCl. Культуру бактерій, що виросла на діагностично-диференційному середовищі Ендо (Fluka, США), вносили у фізіологічний розчин NaCl до кінцевої концентрації $1 \cdot 10^6$ клітин/мл. Після розведення до концентрації $1 \cdot 10^3$ клітин/л 10 мл суспензії відфільтровували крізь досліджувану мембрану до сухого залишку. Контролем слугувала немодифікована мембрана. Фільтрацію проводили в установці непроточного типу Amicon 8200 (Millipore Corporation, США) з використанням термостатування і перемішування. Робочий тиск становив 0,05 МПа, робоча температура 25°C . Після фільтрації мембрану інкубували на щільному діагностично-диференційному середовищі Ендо за температури 32°C протягом доби. Бактерицидну активність визначали за кількістю колонієутворювальних одиниць (КУО), які виросли на отриманій мембрані, та виражали у відсотках щодо кількості КУО, що виросли на поверхні немодифікованої мембрани. Згаданий вид бактерій застосовували у дослідженнях з огляду на те, що їхня наявність є показником фекального забруднення та використовується для оцінки санітарно-мікробіологічного стану якості води.

Наявність прищепленого полівініл-2-піролідону та комплексу полівінілпіролідон-йод досліджували на початкових і модифікованих мембранах методом ІЧ-спектроскопії (спектрометр TENSOR 37, BRUKER).

Гідрофільність одержаних мембран вивчали шляхом вимірювання крайових кутів змочування її поверхні водою методом сидячої краплі [15].

Результати та їх обговорення

Трекові мембрани, які характеризуються сукупністю паралельних циліндричних пор однакового розміру, широко застосовуються для розділення і концентрування розчинів речовин різної хімічної природи [16]. Використання поліетилентерефталатних мембран у більшості технологічних процесів обмежується високим рівнем гідрофобності їхньої поверхні, що внаслідок гідрофобно-гідрофобних взаємодій сприяє забрудненню мембран та погіршенню їх експлуатаційних характеристик [17–20]. Для запобігання цим процесам з метою розширення сфер застосування таких мембран проводять гідрофілізацію та функціоналізацію їхньої поверхні шляхом прищеплення мономерів, що містять полярні функціональні групи, зокрема функціонально активної речовини полівінілпіролідону [21–23].

Як показано нами, прищеплення мономерів, у тому числі і N-вініл-2-піролідону, залежить від низки факторів (концентрації ініціатора, тривалості витримання в ньому, тривалості опромінювання мембран, концентрації мономера), які впливають на ступінь модифікування мембрани та на кількісні й якісні характеристики новоутвореної мембрани. Найкращі характеристики були у мембрани, отриманої за таких умов (табл. 1):

Таблиця 1. Умови УФ-ініційованої прищепленої полімеризації N-вінілпіролідону до поверхні поліетилен-терефталатних мембран

$C_{\text{БФ}}, \%$	$\tau_{\text{БФ}}, \text{хв.}$	$C_{\text{НВП}}, \%$	$\tau_{\text{УФ}}, \text{хв.}$	$СП_{\text{ПВП}}, \%$
4,0	20	10	10	8,5

Відомо [24], що прищеплення полімерів до поверхні мембран суттєво впливає на їхні транспортні та селективні характеристики, що пов'язано із перекриванням пор прищепленими полімерними шарами та зменшенням ефективного радіусу пор. На основі досліджень розділювальних властивостей мембран щодо відношення водних розчинів ПЕГ були отримані дані (табл. 2), за допомогою яких можна робити висновки про зміну розміру пор модифікованих мембран. Було виявлено, що при модифікуванні мембран ПВП відбувається зменшення їх проникності (J_v) і збільшення коефіцієнта затримки ПЕГ (R).

Як видно із результатів, наведених у табл. 2, прищеплення ПВП до поверхні мембран призводить до значної їх гідрофілізації. Окрім того, спостерігається падіння водопро проникності модифікованих мембран порівняно з немодифіко-

ваними, що, ймовірно, обумовлено перекриванням пор мембрани прищепленими ланцюгами ПВП. З останнім може бути також пов'язаний чітко виражено зростання коефіцієнта затримки (R, %) ПЕГ з їх водних розчинів на модифікованих мембранах порівняно з немодифікованими. Часткова зміна водопро проникності та коефіцієнт затримки ПЕГ мембран, модифікованих ПВП- I_3 , порівняно з ПВП може відбуватись за рахунок ущільнення структури селективного модифікованого шару в результаті утворення комплексу ПВП- I_3 .

Таблиця 2. Характеристики поліетилен-терефталатних мембран

Мембрана	$J_v, \text{л} \cdot \text{м}^2 / \text{год}$	$R_{\text{ПЕГ } 35\,000}, \%$	Кут змочування
Немодифікована	95	18	65°
ПЕТФ+ПВП	39	76	40°
ПЕТФ+ПВП+ I_3	35	85	34°

Враховуючи викладене, утворення комплексу ПЕТФ-ПВП+ I_3 проводили за таких умов: концентрація розчину бензофенону дорівнювала 4 %, тривалість – УФ-ініційованої полімеризації 10 хв, концентрація водного розчину мономера 10 % мас (рис. 1).

Як видно з ІЧ-спектра мембран, до (1), після (2) УФ-ПВП і (3) утворення на мембрані комплексу ПВП+ I_3 (розчин KI_2 концентрацією 10^{-3} М) поява нового піка поглинання із довжиною хвилі 1655 см^{-1} відповідає коливанням амід-карбонільної групи в кільці N-вініл-2-піролідону. Крім того, із підвищенням ступеня прищеплення ПВП зростає інтенсивність цих піків. Абсорбція при 1713 см^{-1} є типовою для ароматичних сполук

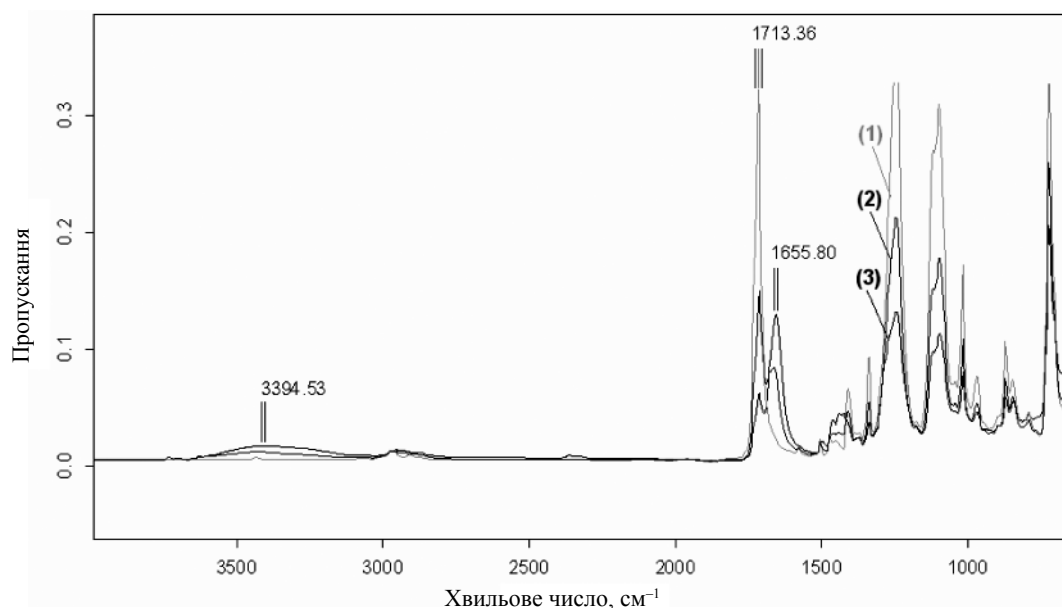


Рис. 1. ІЧ-спектр мембрани

C–H та C=O. Також спостерігається зростання інтенсивності піка при 3394 см⁻¹.

Наступним кроком нашого дослідження було вивчення антибактеріальних властивостей отриманих мембран при іммобілізації йоду, шляхом утворення комплексу ПВП-I₃ залежно від концентрації розчину KI·I₂ (табл. 3). При цьому ПЕТФ мембрани з прищепленим ПВП поміщали у розчини KI·I₂. З результатів, наведених в табл. 3, видно, що бактерицидна активність модифікованих мембран становить 100 %, при досліджуваніх концентраціях розчину KI·I₂.

Таблиця 3. Бактерицидна активність (Б, %) мембран залежно від концентрації (С, Моль/л) розчину KI·I₂

	ПЕТФ	ПЕТФ-ПВП	ПЕТФ-ПВП+I ₃	
			С, Моль/л	
			10 ⁻²	10 ⁻³
Б, %	0	0	100	100

ПЕТФ-ПВП-I₃ мембрани проявляють 100 %-ну бактерицидну активність до грамнегативної бактерії *Escherichia coli* BE вже після 10 хв іммобілізації йоду і залишаються стабільними протягом тривалого часу, що, ймовірно пов'язане із швидким досягненням динамічної рівноваги утворення комплексу ПВП-I₃.

Як видно з табл. 4, отримані зразки мембран характеризуються високою бактерицидною активністю відносно штаму грамнегативної бактерії *Escherichia coli* BE протягом тривалого часу. Незначне зниження їх активності можна по-

яснити частковим руйнуванням комплексу ПВП-I₃.

Таблиця 4. Характеристики ПЕТФ-ПВП+I₃ мембран

Мембрана	Бактерицидність, %	Тривалість збереження антибактеріальних властивостей, діб
ПЕТФ	0	0
ПЕТФ-ПВП+I ₃	100	60
	85	70

Висновки

Розроблено методику іммобілізації бактерицидного агента йоду на поверхні трекових поліетилентерефталатних мембран, попередньо модифікованих УФ-ініційованою прищепленою полімеризацією N-вінілпіролідону. Кількість прищепленого ПВП залежить від низки факторів (концентрації ініціатора, тривалості витримання в ньому, тривалості опромінювання мембран, концентрації мономера), які впливають на ступінь модифікування мембрани та на кількісні й якісні характеристики отриманої мембрани. Наявність комплексу ПВП+I₃ на поверхні ПЕТФ мембран підтверджено ІЧ-спектроскопічними дослідженнями. Вимірювання крайових кутів змочування мембран водою свідчить про істотну гідрофілізацію їх поверхні. В результаті виконаних експериментальних досліджень одержано мембрани з гідрофілізованою поверхнею, що проявляють антибактеріальні властивості, які залишаються стабільними тривалий час.

- Baker J. S., Dudley L. Y. Biofouling in membrane systems / J. S. Baker, L. Y. Dudley // Desalination. – 1998. – Vol. 118. – P. 81–90.
- Tatsuo Tashiro. Antibacterial and bacterium adsorbing macromolecules / Tatsuo Tashiro // Macromol. Mater. Eng. – 2001. – Vol. 286, № 2. – P. 63–87.
- Tiller J. C. Polymer surface derivatized with poly(vinyl-N-hexylpyridinium) kill airborne and waterborn bacteria / J. C. Tiller, S. B. Lee, K. Lewis // Biotechnol. Bioeng. – 2002. – Vol. 79, № 7. – P. 465–471.
- Tiller J. C. Designing surface that kill bacteria on contact / J. C. Tiller, C. J. Liao, K. Lewis // Appl. biolog. Sci. – 2001. – Vol. 98, № 11. – P. 5981–5985.
- Siggia S. The Chemistry of Polyvinylpyrrolidone-Iodine / S. Siggia // J. Am. Pharm. Assoc., Sci. – 1957. – Vol. 46. – № 3. – P. 201.
- Shelanski H. A. PVP-Iodine: History, Toxicity and Therapeutic Uses / H. A. Shelanski, M. V. Shelanski // J. Intern. College Surg. – 1956. – Vol. 25. – № 6. – P. 727.
- Eel J., Seville E. Spectrophotometric Study of Polyvinylpyrrolidone-Iodine Complex / J. Eel, E. Seville // Compt. Rend. – 1961. – Vol. 252. – P. 405.
- Rackur H. New aspects of mechanism of action of povidoneiodine / H. Rackur // J. Hosp. Infect. – 1985. – Vol. 6. – P. 13–23.
- Gottardi W. Aqueous iodine solution disinfectants / W. Gottardi // Abt. Orig. B. – 1972. – Vol. 167. – P. 206.
- Witteler H. Chemistry and physicochemical properties of Povidone / H. Witteler, M. Gotsche // BASF, Ludwigshafen. – 1999. – № 2. – P. 1–16.
- Hendley J. O. PVP-iodine. Povidone Iodine Antiseptic Agent / J. O. Hendley // International Specialty Products. – 2004. – P. 30.
- Taniguchi M. Belfort G. Low protein fouling synthetic membranes by UV-assisted surface grafting modification: varying monomer type / M. Taniguchi, G. Belfort // J. Membr. Sci. – 2004. – Vol. 231. – P. 147–157.
- Uyama Y, Kato K, Ikada Y. Surface modification of polymers by grafting / Y. Uyama, K. Kato, Y. Ikada // Adv. Polym. Sci. – 1998. – Vol. 137. – P. 1–39.
- Вакулюк П. В. Модифікування поверхні трекових мембран УФ-ініційованою прищепленою полімеризацією N-вініл піролідону / П. В. Вакулюк // Наукові записки. НАУКМА. Хімічні науки і технології. – 2008. – Т. 79. – С. 24–29.
- Деклараційний патент України на корисну модель. «Спосіб отримання бактерицидних поліетилентерефталатних мембран» / П. В. Вакулюк, В. В. Коновалова, А. Ф. Бурбан // (19) UA (11) 29308 (13) U, 10.01.2008, Бюл. №1, 2008 р.
- Ione M. Yamazaki. A new generation of track etched membranes for microfiltration and ultrafiltration. Part I. Preparation and characterisation / Ione M. Yamazaki // J. Membr. Sci. – 1996. – Vol. 118. – P. 239–245.
- Kato K. Polymer surface with graft chains / K. Kato, E. Uchida, E.-T. Kang, Y. Uyama, Y. Ikada // Progress in Polym. Sci. – 2003. – Vol. 28. – P. 209–259.
- Ulbricht M. Photo-induced graft polymerization surface modifications for the preparation of hydrophilic and low-protein-adsorbing ultrafiltration membranes / M. Ulbricht, H. Matuschewski, A. Oechel // J. Membr. Sci. – 1996. – Vol. 151. – P. 31–47.

19. Yanagishita H. Preparation of photo-induced graft filling polymerized membranes for pervaporation using polyimide with benzophenone structure / H. Yanagishita // J. Membr. Sci. – 2002. – Vol. 203. – P. 191–199.
20. Bequet S. From ultrafiltration to nanofiltration hollow fiber membranes: a continuous UV-photografting process / S. Bequet, J. Remigy, J.-C. Rouch // Desalination. – 2002. – Vol. 144. – P. 9–14.
21. Cook John. Surface Modification of Polymeric Films and Fabrics by UV Graft Copolymerization Technology and Applications / J. Cook, I. Smith // COATING. – 2003. – Vol. 1. – P. 1–5.
22. Taniguchi Masahide. Low fouling synthetic membranes by UV-assisted graft polymerization: monomer selection to mitigate fouling by natural organic matter / M. Taniguchi, J. E. Kilduff, G. Belfort // J. Membr. Sci. – 2003. – Vol. 222, № 1. – P. 59–70.
23. Sanli O. Graft copolymerization of acrylamide on swollen poly(ethylene terephthalate) fibers using cerium ammonium nitrate initiator / O. Sanli, S. Aytemiz, H. Unal // J. Macromol Sci. Pure and Appl. Chem. – 1997. – Vol. 34, № 6. – P. 1003.
24. Yiğitoğlu M. 4-Vinylpyridine and 2-hydroxyethylmethacrylate monomer mixture graft copolymerization onto poly (ethylene terephthalate) fibers using benzoyl peroxide / M. Yiğitoğlu, M. Arslan. // Polymer Bulletin. – 2007. – Vol. 58, № 5–6. – P. 785–798.

P. Vakuliuk

MODIFIED TRACK MEMBRANES WITH ANTIBACTERIAL PROPERTIES

This article describes a convenient method for preparation of antibacterial hydrophilic membranes. These membranes were prepared by immobilizing an antibacterial agent (iodine) on the surface of PET track membranes, which were modified by UV-initiated grafting of N-vinylpyrrolidone. An investigation of functional, transport and bactericidal properties of those membranes is also reported.

УДК 678.675.278:54-126.61

Солодка Л. М., Бурбан А. Ф., Будинкевич Г. М., Момот Л. М.

РОЗРОБКА ФАЗОВО-ІНВЕРСІЙНОГО МЕТОДУ ФОРМУВАННЯ УЛЬТРАФІЛЬТРАЦІЙНИХ ПОЛІАМІДНИХ МЕМБРАН

Розроблено фазово-інверсійний метод сухо-мокрого формування ультрафільтраційних поліамідних мембран на основі мурашинокислих розчинів поліаміду-6 у присутності пороутворювачів. Встановлено оптимальний склад поливального розчину і оптимальні умови формування поліамідних ультрафільтраційних мембран.

Вступ

У наш час, коли проблеми навколишнього середовища дедалі більше хвилюють людство, а розвиток виробництва передбачає створення і освоєння ресурсо- та енергозберігаючих екологічно безпечних технологій, вивчення мембранних процесів розділення рідких і газових систем стає все актуальніше. Інтенсивний розвиток мембранних технологій стимулює розширення наукових досліджень, спрямованих на створення нових синтетичних функціональних мембран на основі різних типів полімерів.

Мембрани на основі целюлози та її похідних набули широкого промислового застосування в баромембранних процесах. Вони дешеві, характеризуються значною водопроникністю і доброю затримувальною здатністю, однак мають істотні недоліки (вузький робочий діапазон значення рН і температури, чутливість до дії окисників тощо).

Перспективними полімерними матеріалами для формування ультрафільтраційних мембран є аліфатичні та ароматичні поліаміди. Вони мають комплекс цінних властивостей, зокрема, добру змочуваність, підвищену хімічну стійкість до дії